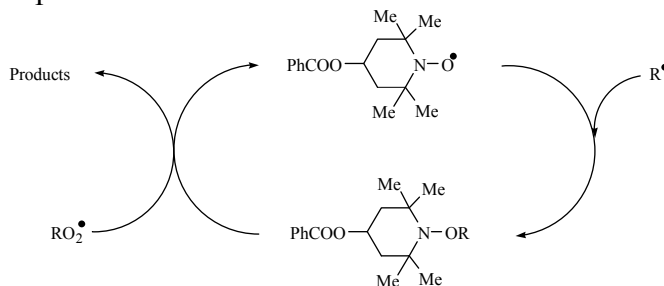


АННОТАЦИЯ

работы **Е.Т. Денисова** и **А.Ф. Шестакова** “РЕАКЦИЯ RO_2^\bullet с N-АЛКОКСИАМИНАМИ как ОТРЫВ С ФРАГМЕНТАЦИЕЙ И ЕЕ РОЛЬ В МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ СВЕТОСТАБИЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРОВ”, представленной на конкурс фундаментальных работ ИПХФ РАН 2015.

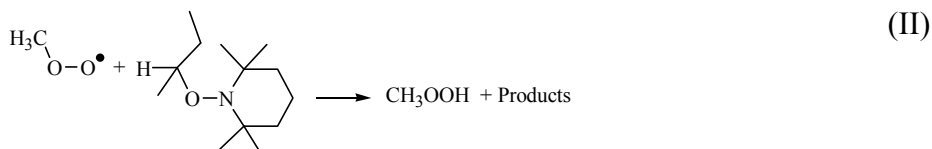
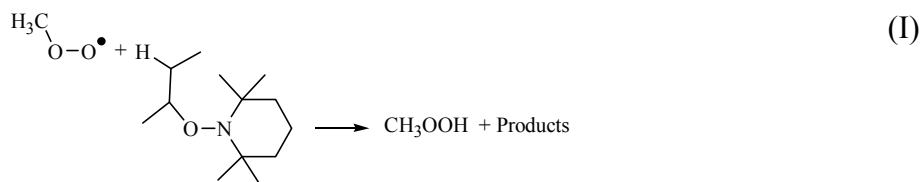
Многokратный обрыв цепей на пиперидиноксильных радикалах был открыт в нашей лаборатории при исследовании ингибирующего действия 2,2,6,6-тетраметил-4-бензоилокспиперидиноксила на окисление полипропилена и полиэтилена. В результате этих исследований был предложен следующий циклический механизм обрыва цепей в окисляющихся полимерах:



Стадия регенерации нитроксильного радикала в этой схеме до последнего времени оставалась невыясненной.

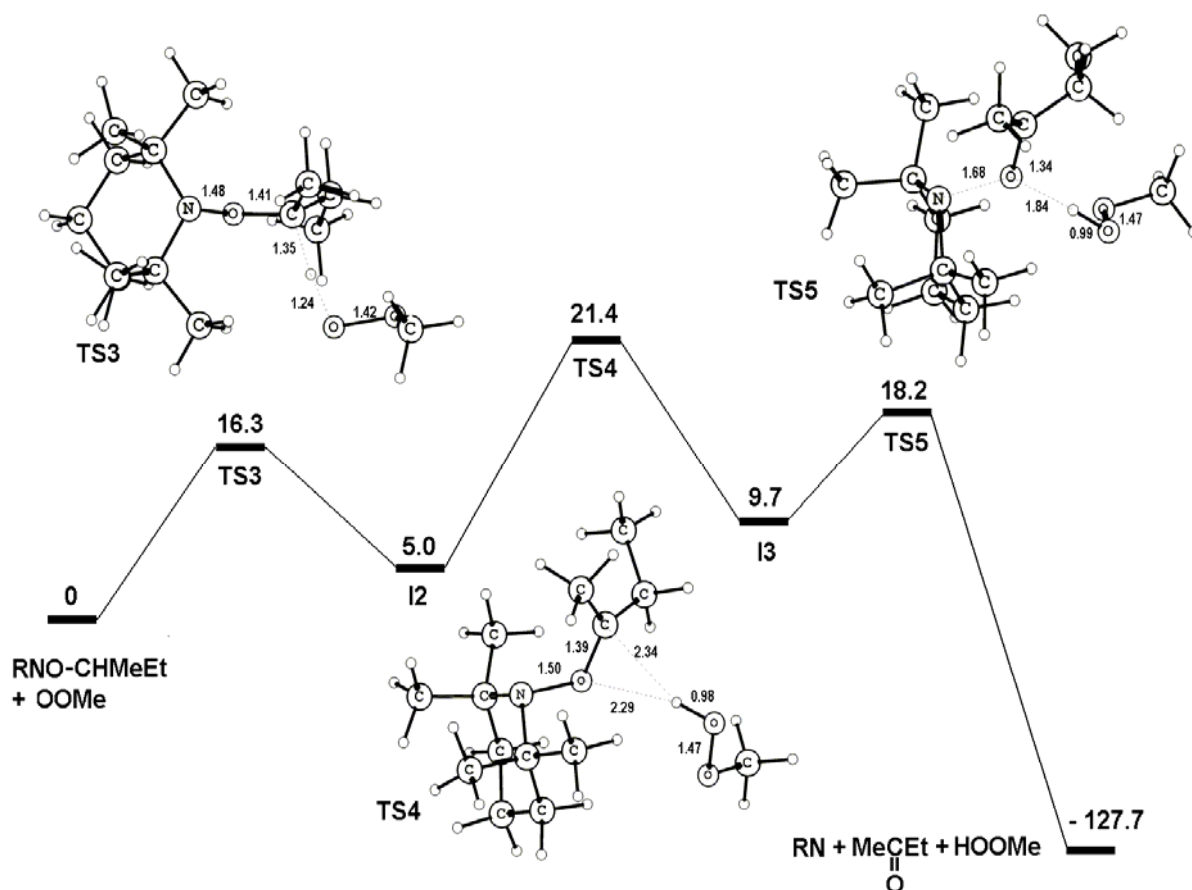
В настоящей работе с использованием *метода пересекающихся парабол* проведен кинетический анализ 5 литературных схем циклического обрыва цепей на пиперидиноксильных радикалах в окисляющихся полимерах. Показано, что ни одна из предложенных схем *не объясняет наблюдающейся на опыте очень быстрой регенерации нитроксильного радикала из продукта реакции* нитроксильного радикала с алкильным – алкоксиамином, обеспечивающей в эксперименте эффективный обрыв цепей.

С целью идентификации элементарного механизма этой реакции выполнен квантово-химический расчет энтальпий и энергий активации следующих двух модельных реакций:



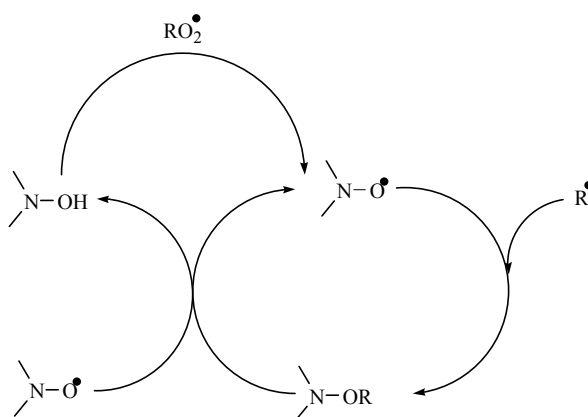
Центральной задачей такого расчета было изучение природы элементарного акта: является ли он простым отрывом атома Н с последующим распадом образовавшегося радикала или *происходит с отрывом и одновременной фрагментацией молекулы*. Как показал расчет, реализуется именно последний вариант. На основе полученных результатов предложена новая схема циклического механизма обрыва цепей на нитроксильных радикалах в окисляющихся углеводородах и полимерах.

Ниже приведена структура переходного состояния для реакции II.



Центральное место в этом циклическом механизме занимает быстрая экзотермическая реакция между пероксильным радикалом и N-алкоксиамином с *отрывом атома H и согласованной фрагментацией молекулы*. По экспериментальным данным с использованием модели пересекающихся парабол вычислены кинетические параметры. Они были использованы для расчета скорости регенерации нитроксильных радикалов по реакции RO_2^\bullet с алкоксиаминами как реакции отрыва с фрагментацией. Результаты расчета очень хорошо согласуются с экспериментальными данными.

В рамках модели пересекающихся парабол предложен алгоритм расчета энтальпий, энергий активации и констант скорости такого типа реакций с участием алкильных, алкоксильных, аминильных, пероксильных, и нитроксильных радикалов. Показано, что, наряду с RO_2^\bullet в регенерации нитроксильных радикалов из алкоксиаминов принимают участие сами нитроксильные радикалы, т.е. имеет место своеобразный радикальный автокатализ:



Публикации:

Е.Т. Денисов. // *Кинетика и катализ*, 2014, Т. 56, № 1, С. 61-76.

Е.Т. Денисов, А.Ф. Шестаков. // *Ж. физ. химии*, 2015, Т. 89, № 8, С. 1217-1229.